

CLAUDIO ELOI VIEIRA

# **DESENVOLVIMENTOS E CARACTERIZAÇÕES DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA ELETRÓLISE DA ÁGUA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Área de Eletroquímica: Físico-Química do Curso de Pós Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ademir Carubelli

CURITIBA  
2007

# ÍNDICE

Lista de Figuras .....	iii
Lista de Tabelas .....	vii
Resumo .....	ix
Abstract .....	x
1.0 Introdução .....	02
1.1 Metalurgia .....	09
1.2 Tratamento térmico .....	21
1.3 Materiais eletrodepositados .....	23
2.0 Objetivos .....	28
3.0 Parte experimental .....	28
3.1 Desenvolvimento de programa de aquisição de dados.....	28
3.2 Desenvolvimento e construção da célula eletroquímica.....	29
3.3 Eletrodeposições e eletrodos de trabalho.....	30
3.4 O eletrodo de referência .....	33
3.5 Os tratamentos térmicos.....	33
3.6 O eletrólito.....	34
3.7 As técnicas de análise.....	35
4.0 Resultados e discussões.....	35
4.1 Eletrodos de níquel eletrodepositados.....	35
4.2 Eletrodos de ferro eletrodepositados.....	41
4.3 Eletrodos de cobalto-molibdênio eletrodepositados.....	46
4.4 Eletrodos de níquel eletrodepositado sobre ferro (Fe/Ni).....	49
4.5 Eletrodos de ferro eletrodepositado sobre níquel (Ni/Fe).....	52
4.6 Eletrodos de cobalto-molibdênio eletrodepositados sobre ferro (Fe/Co-Mo).....	57
4.7 Eletrodos de ferro eletrodepositado sobre cobalto-molibdênio (Co-Mo/Fe).....	60
4.8 Eletrodos de níquel eletrodepositado sobre cobalto-molibdênio (Co-Mo/Ni).....	63
4.9 Eletrodos de cobalto-molibdênio eletrodepositados sobre o níquel (Ni/Co-Mo).....	67
5.0 Comparativos de resultados.....	70
6.0 Conclusões.....	72
7.0 Referências Bibliográficas.....	73
Anexos 1.....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama do tipo Volcano Plot. ....	08
Figura 2 -	Curva de distribuição de Fermi. ....	10
Figura 3 -	Relação entre as tensões superficiais e os ângulos interfaciais.....	12
Figura 4 -	Maclas de recozimento formadas durante o crescimento do grão.....	13
Figura 5 -	(a) Defeitos de Frenkel (b) Defeitos de Schottky em um cristal.....	15
Figura 6 -	(a) Salto de uma deslocação cunha por criação de lacunas (b) um encaixe, no qual ocorre este processo.....	16
Figura 7 -	Uma montagem para demonstração do efeito de Kirkendall.....	18
Figura 8 -	Difusão em um limite de grão.....	19
Figura 9 -	Deformação por fluência lacunar.....	20
Figura 10 -	Diagrama de W. Latiner. Potenciais de redução e oxidação do molibdênio em meio ácido e básico.....	27
Figura 11 -	Salto galvanostáticos versus eletrodo de referência do tipo G/HgO, KOH (6 mol.L <sup>-1</sup> ).....	29
Figura 12 -	Fotografia da célula projetada para RDH.....	30
Figura 13 -	Seqüência de fotos, desde a introdução do eletrodo no suporte móvel, até a célula eletroquímica pronta.....	30
Figura 14 -	Exemplo de eletrodos de trabalho, áreas demarcadas.....	31
Figura 15 -	Foto de um eletrodo encapsulado.....	32
Figura 16 -	Esquema representativo de um eletrodo de Referência Hg/HgO/OH <sup>-</sup> .....	33
Figura 17 -	Difratograma das amostras de níquel.....	36
Figura 18 -	Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com eletrodepósito de níquel em substrato de cobre.....	37
Figura 19 -	Efeito do tratamento térmico visualizado em MEV, para os eletrodos de níquel com aumento de 1500x.....	37
Figura 20 -	Mapeamento da composição EDS/MEV para a sessão transversal de uma camada de níquel eletrodepositado em substrato de cobre.....	38
Figura 21 -	Resultados do mapeamento de EDS da sessão transversal de uma camada de níquel depositada em substrato de cobre.....	39
Figura 22 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de níquel sem tratamento térmico com RMS: 166 nm <sup>2</sup> .....	40
Figura 23 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de níquel tratado termicamente a 800 <sup>o</sup> C/24h em atmosfera controlada, com RMS: 374 nm <sup>2</sup> .....	40
Figura 24 -	Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de níquel eletrodepositados e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.....	41

Figura 25 - Difratograma das amostras de ferro.....	42
Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de ferro em substrato de cobre.....	42
Figura 26 - Resultado da análise de MEV para os eletrodos de ferro, com um aumento de 1500x.....	43
Figura 27 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de ferro sem tratamento térmico, com RMS : $299\text{nm}^2$ .....	44
Figura 28 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de ferro tratado termicamente - $800^\circ/24\text{h}$ , com RMS : $401\text{nm}^2$ .....	44
Figura 29 - Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de ferro eletrodepositados e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.....	45
Figura 30 - Difratograma das amostras de cobalto-molibdênio.....	46
Figura 31 - Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de cobalto-molibdênio em substrato de cobre.....	46
Figura 32 - Resultado das análises com MEV para os eletrodos de cobalto-molibdênio, com um aumento de 1500x.....	47
Figura 33 - Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de cobalto-molibdênio eletrodepositados e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.....	48
Figura 34 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de cobalto-molibdênio sem tratamento térmico e com RMS : $48\text{nm}^2$ .....	48
Figura 35 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de cobalto-molibdênio tratado termicamente a $800^\circ\text{C}/24\text{h}$ , com RMS : $57\text{nm}^2$ .....	49
Figura 37 - Difratograma das amostras de ferro/níquel.....	50
Figura 38 - Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de duas camadas, sendo a primeira de ferro e a segunda de níquel em substrato de cobre.....	50
Figura 39 - Resultado das análises com MEV para os eletrodos de ferro-níquel, com um aumento de 1500x. ....	51
Figura 40 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de ferro-níquel sem tratamento térmico e com RMS : $211\text{nm}^2$ . ....	51
Figura 41 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de ferro-níquel tratado termicamente a $800^\circ\text{C}/24\text{h}$ , com RMS : $326\text{nm}^2$ .....	52
Figura 42 - Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de ferro-níquel.....	53
Figura 43 - Difratograma das amostras de níquel/ferro.....	53
Figura 44 - Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de duas camadas, sendo a primeira de níquel e a segunda de ferro em substrato de cobre.....	54
Figura 45 - Resultado das análises com MEV para os eletrodos de níquel-ferro, com um	

	aumento de 1500x. ....	55
Figura 46 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de níquel-ferro sem tratamento	
Figura 47 -	térmico e com RMS : $360\text{nm}^2$ .....	55
Figura 48 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de níquel-ferro tratado termicamente a $800^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ , com RMS : $450\text{nm}^2$ .....	56
Figura 49 -	Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de duas camadas, sendo a primeira de ferro e a segunda de cobalto-molibdênio em substrato de cobre.....	56
Figura 50 -	Resultado das análises com MEV para os eletrodos de ferro-cobalto-molibdênio, com um aumento de 1500x.....	57
Figura 51 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de ferro-cobalto-molibdênio sem tratamento térmico e com RMS : $51\text{nm}^2$ .....	58
Figura 52 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de ferro-cobalto-molibdênio tratado termicamente a $800^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ , com RMS : $63\text{nm}^2$ .....	58
Figura 53 -	Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de ferro-cobalto-molibdênio.....	59
Figura 54 -	Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de duas camadas, sendo a primeira de cobalto-molibdênio e a segunda de ferro em substrato de cobre.....	59
Figura 55 -	Resultado das análises com MEV para os eletrodos de cobalto-molibdênio-ferro, com um aumento de 1500x. ....	60
Figura 56 -	Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de cobalto-molibdênio-ferro.....	61
Figura 57 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de cobalto-molibdênio-ferro sem tratamento térmico e com RMS : $481\text{nm}^2$ .....	62
Figura 58 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de cobalto-molibdênio-ferro tratado termicamente a $800^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ , com RMS : $518\text{nm}^2$ .....	62
Figura 59 -	Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de duas camadas, sendo a primeira de cobalto-molibdênio e a segunda de níquel em substrato de cobre.....	63
Figura 60 -	Resultado das análises com MEV para os eletrodos de cobalto-molibdênio-níquel, com um aumento de 1500x.....	64
Figura 61 -	Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de cobalto-molibdênio-níquel.....	64
Figura 62 -	Difratograma das amostras de cobalto-molibdênio-níquel.....	65
Figura 63 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de cobalto-molibdênio-níquel sem tratamento térmico e com RMS : $292\text{nm}^2$ .....	65
Figura 64 -	Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de cobalto-molibdênio-níquel tratado termicamente a $800^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ , com RMS : $339\text{nm}^2$ .....	66
Figura 65 -	Gráficos de varredura de EDS para a superfície dos eletrodos com depósito de duas camadas, sendo a primeira de níquel e a segunda de cobalto-	

molibdênio em substrato de cobre.....	66
Figura 66 - Resultado das análises com MEV para os eletrodos de níquel-cobalto-molibdênio, com um aumento de 1500x.....	67
Figura 67 - Curvas de Tafel para RDH em eletrodos de níquel-cobalto-molibdênio.....	68
Figura 68 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de níquel-cobalto-molibdênio sem tratamento térmico e com RMS : 80nm <sup>2</sup> .....	69
Figura 69 - Análise topográfica, em MFA, de um eletrodo de níquel-cobalto-molibdênio tratado termicamente a 800 <sup>0</sup> C/24h, com RMS : 96nm <sup>2</sup> .....	69
Figura 70 - Seleção do método.....	70
Figura 71 - Seleção das linhas de comando.....	79
Figura 72 - Correntes e tempos pré-selecionados.....	79
Figura 73 - Criação de um novo projeto a ser executado.....	80
Figura 74 - Edição de um novo projeto.....	81
Figura 75 - Software confere as linhas de programação e os destinos para salvar os dados.....	81
Figura 76 - Gráfico de saltos das correntes.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mecanismos possíveis para as etapas RDH em meio alcalino.....	07
Tabela 2 - Valores de auto-difusão em metais.....	17
Tabela 3 - Velocidades de resfriamento no centro de uma esfera de níquel-cromo com 4mm de diâmetro, na faixa de temperatura entre 720°C a 550°C durante resfriamento a partir de 860°C em vários meios.....	22
Tabela 4 - Composição e operação para os banhos de ferro.....	25
Tabela 5 - Composição do banho para deposição da liga cobalto-molibdênio, com rendimento catódico de 50% e deposição de molibdênio da ordem de 40%.....	28
Tabela 6 - Condições de preparação dos eletrodos com uma camada eletrodepositada.....	31
Tabela 7 - Condições de preparação dos eletrodos com duas camadas eletrodepositadas.....	32
Tabela 8 - Condições de preparação dos eletrodos com duas camadas eletrodepositadas.....	32
Tabela 9 - Condições de tratamento térmico para eletrodos de trabalho com apenas uma camada eletrodepositada. ....	34
Tabela 10 - Condições do tratamento térmico para eletrodos de trabalho com dois depósitos e diferentes metais eletrodepositados.....	34
Tabela 11 - Valores de RMS (20x20 nm) para as amostras de níquel.....	38
Tabela 12 - Resultados e parâmetros extraídos das curvas de Tafel para os eletrodos de níquel.....	40
Tabela 13 - Resultados comparativos para os eletrodos de níquel sem tratamento térmico e tratados termicamente a 800°C / 24h.....	41
Tabela 14 - Valores de RMS (20x20nm) para as amostras de ferro.....	43
Tabela 15 - Resultados das curvas de Tafel para RDH em eletrodos de ferro eletrodepositados e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.....	45
Tabela 16 - Resultados retirados das curvas de Tafel em MFA para os eletrodos de cobalto-molibdênio.....	47
Tabela 17 - Resultados das curvas de Tafel para os eletrodos de ferro-níquel.....	52
Tabela 18 - Resultados extraídos das curvas de Tafel para os eletrodos de níquel-ferro.....	54
Tabela 19 - Resultados extraídos das curvas de Tafel para os eletrodos de ferro-cobalto-molibdênio.....	60
Tabela 20 - Resultados extraídos das curvas de Tafel para os eletrodos de cobalto-	

molibdênio-ferro.....	61
Tabela 21 - Resultados extraídos das curvas de Tafel para os eletrodos de cobalto- molibdênio-níquel.....	67
Tabela 22 - Resultados extraídos das curvas de Tafel para os eletrodos de níquel- cobalto-molibdênio. ....	68
Tabela 23 - Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos STT.....	70
Tabela 24 - Resultados retirados das curvas de Tafel para os eletrodos TT.....	71



## RESUMO

Este trabalho relata o desenvolvimento de materiais alternativos com baixo custo, para aplicação em catodos dos eletrolisadores de água em meio alcalino ( $\text{KOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Os materiais foram desenvolvidos empregando-se as técnicas de eletrodeposição de metais puros ou ligas em multicamadas de baixa espessura.

Após as eletrodeposições os materiais eram submetidos a tratamentos térmicos com atmosfera e temperatura controladas para provar a interdifusão dos metais.

As caracterizações foram realizadas aplicando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), mapeamento por energia dispersiva de superfície (EDS), difratometria de Raios-x e curvas de Tafel.

O levantamento das curvas de Tafel foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se saltos sucessivos de correntes monitorados através de um software especificamente desenvolvido para eliminar as contribuições de queda Ôhmica.

Os resultados revelaram que, em alguns casos, o tratamento térmico promoveu o aumento de área e aumento da atividade eletrocatalítica para reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) com consequente diminuição do sobrepotencial.

A conclusão principal é que o processo de eletrodeposição em camadas e tratamento térmico controlado revelou-se uma técnica promissora para obtenção de eletrodos de materiais alternativos e baixo custo para a RDH.

## ABSTRACT

This work describes the development of alternatives and low cost materials for cathodes applications in alkaline ( $\text{KOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) water electrolyzers. The materials were developed by electrodeposition of pure metals or its alloys in low thickness multilayer. After that, the electroplated materials were submitted to thermal treatments under controlled atmosphere and temperature to provide the metals atoms interdiffusion. The characterizations were carried out by electronic microscopy technique (SEM), atomic force microscopy (AFM), analyses of dispersive energy of surfaces (EDS), x-ray diffractometry and Tafel plots of the hydrogen evolution reaction (HER). The Tafel plots data were obtained under galvanostatic conditions and by applying a successive chain of current densities steps controlled by specifically developed software. The main function of such software was to discard the Ohmic drop contributions to each read potential. The results revealed that, in some cases, the thermal treatment increased the electroplated material area, improved its electrocatalytic activity and, as consequence, decreased the HER overpotential.

The main conclusion is that multilayer electroplating process and the materials interdiffusion under controlled thermal treatment is a promising technique for production of low cost alternatives materials which one presents an improved HER electrocatalytic activities.